

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-254456

(43)Date of publication of application : 19.09.2000

(51)Int.Cl.

B01D 61/18
B01D 39/14
B01D 39/16
B01D 63/14
B01D 69/12
B01D 71/68
B32B 5/24
B32B 7/02

(21)Application number : 11-065094

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 11.03.1999

(72)Inventor : OTANI SUMIO

OKADA HIDETAKA

NISHIMURA MASATO

(54) MICRO FILTER FORMED FROM FIBER SHEET LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a micro filter which is formed from a fiber-sheet laminate and used for filtering a liquid and also has both sufficient metal-ion capturing capability and sufficient fine-particle capturing capability for the application to semiconductor manufacture and also to provide such a micro filter having excellent chemical resistance.

SOLUTION: This micro filter has within it, a laminate formed by laminating at least one fiber sheet layer having metal-ion capturing capability and at least one microporous filtration film layer to each other, wherein the microporous filtration film preferably has 0.02-0.2 μm pore size, the cation exchange capacity of the fiber sheet is preferably $\geq 0.2 \text{ meq/g}$, and each of the microporous filtration film and the base material of the fiber sheet preferably consists of any one of polysulfone, polyethersulfone and polyphenylenesulfone.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-254456

(P2000-254456A)

(43)公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51)Int.Cl.⁷

B 0 1 D 61/18
39/14
39/16

63/14

識別記号

F I

B 0 1 D 61/18
39/14
39/16

63/14

マークト^{*}(参考)

4 D 0 0 6
K 4 D 0 1 9
A 4 F 1 0 0
C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に統ぐ

(21)出願番号

特願平11-65094

(22)出願日

平成11年3月11日(1999.3.11)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 大谷 純生

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72)発明者 岡田 英孝

東京都港区西麻布2丁目26番30号 富士写
真フィルム株式会社内

(74)代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】 繊維シートを積層した精密ろ過フィルター

(57)【要約】

【課題】 半導体製造用途に十分な金属イオン捕捉能力と微粒子捕捉能力を合わせ持つ、液体をろ過するための精密ろ過フィルターを提供する。また耐薬品性の優れた精密ろ過フィルターを提供する。

【解決手段】 少なくとも一層の金属イオン捕捉機能を有する繊維シートと少なくとも一層の微孔性ろ過膜を積層して組み込むことを特徴とする精密ろ過フィルター。該微孔性ろ過膜の孔径が0.02 μm以上0.2 μm以下であり、該繊維シートの陽イオン交換容量が0.2 meq/g以上であることが好ましい。繊維シートの基体及び微孔性ろ過膜が、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、あるいはポリフェニレンスルホンのいずれかよりなることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一層の金属イオン捕捉機能を有する繊維シートと少なくとも一層の微孔性ろ過膜を積層して組みむことを特徴とする精密ろ過フィルター。

【請求項2】 該微孔性ろ過膜の孔径が0.02μm以上0.2μm以下であることを特徴とする請求項1記載の精密ろ過フィルター。

【請求項3】 該繊維シートの纖維径が14μm以上35μm以下であり、目付が20g/m²以上80g/m²以下であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の精密ろ過フィルター。

【請求項4】 繊維シートの基体及び微孔性ろ過膜が、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、あるいはポリフェニレンスルホンのいずれかよりなることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の精密ろ過フィルター。

【請求項5】 ろ過フィルターがブリーツカートリッジに加工されたことを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の精密ろ過フィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、液体のろ過に使用する微孔性ろ過膜を用いる精密ろ過フィルターに関する。詳しくは液体のろ過に使用する微粒子捕捉機能の他に金属イオン捕捉機能を有する精密ろ過フィルターに関する。

【0002】

【従来の技術】 微孔性膜は電子工業用洗浄水、半導体製造薬液、医薬用水、医薬製造工程用水、食品水等の液体の濾過、滅菌に用いられ、近年その用途と使用量は拡大しており、特に粒子捕捉の点から信頼性の高い微孔性ろ過膜が注目され多用されている。特開昭62-49912号公報にはスルホン化ポリスルホンを練り込んだポリスルホン微孔性膜が記載されている。特開平1-188538号公報には弗素樹脂系カチオン交換中空糸膜が記載されている。また、特開平2-187136号公報にはポリオレフィン微孔性膜にキレート基を導入する方法を開示している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 近年、半導体の製造においては、それに使用できる純度が極めて高い超々純水等を得るために、微粒子捕捉と同時にppm未満の濃度で微少に存在する金属イオンをも同時に捕捉できるフィルターの出現が望まれている。金属イオン捕捉能力も有し、酸、アルカリ及び酸化剤といった薬液に対する耐性が強く溶出物の少ない精密ろ過フィルターが特に求められるようになっている。従来この目的に対して、微孔性膜自身にイオン交換機能を持たせる試みが為されてきた。しかしながら、このような微孔性ろ過膜に金属イオン捕捉機能を付加する試みは、年々厳しくなる半導

10 体製造工程が求める微粒子捕捉性能と両立させることは難しい。またイオン交換容量を十分に付与するには限界があり、フィルターの目詰まり前にイオン交換能力のみが飽和してイオン除去できなくなる。本発明は、上記機能を同時に満足する精密ろ過フィルターを提供することを技術的課題とするものである。具体的には、本発明の第一の目的は、半導体製造用途に十分な金属イオン捕捉能力と微粒子捕捉能力を合わせ持つ、液体をろ過するための精密ろ過フィルターの提供にある。また、本発明の第二の目的は、液体をろ過するための耐薬品性の優れた精密ろ過フィルターの提供にある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、下記の手段により上記の課題を解決した。

(1) 少なくとも一層の金属イオン捕捉機能を有する繊維シートと少なくとも一層の微孔性ろ過膜を積層して組みむことを特徴とする精密ろ過フィルター。

【0005】

【発明の実施の形態】 本発明の精密ろ過フィルターに用いられる微孔性ろ過膜は、平均孔径が0.01μm以上10μm以下の範囲にあるものがよい。好ましくは、0.45μm以上3μm以下であり、0.45μm以下が好ましい。或いは、好ましくは、0.02μm以上0.2μm以下であり、最も好ましくは、0.02μm以上0.1μm以下である。食品ろ過用途では、0.45μm以上3μm以下のものがよく使用され、半導体製造工程で使用される微孔性ろ過膜は多くの場合孔径が0.45μm以下のものである。半導体用途では、特に0.02μm以上0.2μm以下のものが適している。半導体の集積度が高くなるに従い、好ましく使用される膜の孔径は小さくなっている。最も好ましくは、0.02μm以上0.1μm以下である。膜の素材は、使用する薬液種にもよるが、耐熱性が高く耐薬品性が優れて溶出の少ない膜素材であるポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデンの如き弗素樹脂類、及びポリスルホン、ポリエーテルスルホン及びポリフェニレンスルホンの如きポリスルホン系ポリマーがある。耐薬品性が優れた膜素材としてはポリエチレンやポリプロピレンの如きポリオレフィン膜がある。

40 【0006】 微孔性ろ過膜は、みかけの体積に対する空隙の割合(空隙率)が多いほうがろ過抵抗が少ないので、空隙率は大きいことが好ましい。しかし、空隙率が大きくなると膜の機械的強度は低下するので、膜素材や膜厚さにもよるが、空隙率は50%以上88%以下が好ましく、特に57%以上85%以下が好ましい。なかでもポリオレフィン膜やポリ弗化ビニリデン膜では57%以上70%以下が好ましく、ポリスルホン系膜では75%以上85%以下が好ましい。膜厚さは、厚くするほうが機械的強度が増し、同じ孔径ならば厚い方がろ過精度が高くなる。しかし、一方ブリーツカートリッジに加工

すると組み込める膜面積が減少するという欠点がある。またポリオレフィンやポリテトラフルオロエチレンの膜では膜厚さ方向全体の孔径制御が難しくなるという問題も生じる。従って、通常 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $60\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $160\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚さが好ましい。ポリオレフィン膜では $65\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $90\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚みが特に好ましい。ポリ弗化ビニリデン膜では $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $135\text{ }\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また、ポリスルホン系膜では $110\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $145\text{ }\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

【0007】微孔性ろ過膜は、金属イオン捕捉機能を有する繊維シートと一緒に重ねてコンパクトなカートリッジの中に組込まれてろ過に供される。フィルターカートリッジには繊維シートとろ過膜をブリーツ状に折り束ねた構造のブリーツカートリッジと、複数個の平板型ろ過ユニットを積層してなる平板積層カートリッジが知られている。ブリーツカートリッジの構造の例が、特開平4-235722号公報に記載されている。平板積層カートリッジの構造の例は特開昭63-80815号公報に記載されている。ブリーツカートリッジでは、ろ過膜はその一次側と二次側の両側を、ろ過膜を保護すると共にろ過液を誘導する役割を有する繊維シートを重ねてブリーツし、カートリッジに収納される。一方、平板積層カートリッジでは一般的には繊維シートをろ過膜と重ねる必要はない。通常ろ過膜の一次側には何もなく、ろ過膜の二次側は射出成型されたプラスチック網目状構造物が膜を支持するために設置されることが多い。このように平板積層カートリッジでは繊維シートは通常使用しない。

【0008】しかし、本発明においては金属イオン捕捉機能を有する繊維シートを微孔性ろ過膜と重ねて、カートリッジに組むことが必要である。金属イオン捕捉機能を有する繊維シートは、ろ過膜の両側に設置しても、また片側だけに設置してもよい。イオン交換樹脂粒子を含有する繊維シートを使用する場合は、繊維シートからの粒子脱落を防止するために、金属イオン捕捉機能を有する繊維シートはろ過膜の一次側だけに用いることが好ましい。ブリーツカートリッジにおいても、一次側の繊維シートは二次側よりも厚いものが使用できるので、一次側に厚く從って金属イオン捕捉容量の大きい繊維シートを設置し、二次側には金属イオン捕捉機能を有しない繊維シートを設置することにより、比較的安価で効果の大きな構成ができる。

【0009】前記繊維シートの金属イオン捕捉機能は、イオン交換基を導入した繊維を用いて不織布あるいは織布をつくり、繊維シートとするか、イオン交換樹脂粒子を不織布あるいは織布に保持されることにより、あるいはキレート基を導入した繊維を用いて不織布あるいは織布をつくり繊維シートとすることにより達成することができる。繊維シートにイオン交換基を導入する方法は、

たとえばポリプロピレンを芯成分とし、ポリエチレンを鞘成分とする繊維を濃硫酸処理してスルホン酸基を導入する方法が特開平6-207321号公報に、繊維の表面に放射線照射して陽イオン交換基を有するモノマーをグラフト化する方法が特公平5-67325号公報などに記載されている。ポリオレフィン系不織布を希釈した三酸化硫黄ガスでスルホン化する方法が特開平1-132042号公報に開示されている。また、スルホン化ポリスルホン樹脂を紡糸することによって、あるいは極性溶剤にスルホン化ポリスルホンを溶解した溶液に繊維を浸漬し乾燥することによっても、イオン交換基を有する繊維が得られる。イオン交換繊維を不織布にする方法は例えば特開平9-75646号公報に記載されている。イオン交換樹脂粒子を不織布に保持する方法は例えば特開平1-132043号公報に記載されている。

【0010】金属キレートを形成するイミノジ酢酸基を有する繊維、及び金属イオンを交換するスルホン酸基を有する繊維は、たとえば東レよりそれぞれTIN-600及びTIN-100の品番で販売されている。金属イオン交換基としてはスルホン酸基の他にカルボキシル基も使用できる。耐薬品性の高い繊維シートの基体としては膜素材と同様に、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、エチレン/クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)やポリ弗化ビニリデンの如き弗素樹脂、ポリスルホン系樹脂やポリオレフィンが好ましい。また、繊維シート基体の素材と微孔性ろ過膜素材とは同一素材あるいは類似素材であることが好ましい。

【0011】繊維シートは、織布あるいは不織布が用いられるが、特に不織布は金属イオン捕捉機能を付与しやすく安価であることから好ましい。使用する繊維シートの繊維径は $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものが使用できる。繊維径が太いほうが腰が強く強度のあるシートにできる。しかし、一方太すぎるとシートの目が粗くなりすぎゴワゴワして加工が難しくなる。従って、好ましくは $14\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $35\text{ }\mu\text{m}$ 以下の繊維がよく、特に好ましくは $17\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものがよい。繊維シートの目付けは、大きくするとイオン交換(イオン捕捉)容量が増加し、機械的強度も大きくなって好ましいが、一方カートリッジに組み込める膜面積の減少を招くという大きな障害を生じる。従って、目付は $2.0\sim8.0\text{ g/m}^2$ が好ましく、特に $3.0\sim6.0\text{ g/m}^2$ が好ましい。繊維シートのイオン交換容量は、大きければ大きいほど長期間フィルター交換なしに使用できるので好ましい。半導体薬液ろ過用途では 0.2 meq/g 以上の陽イオン交換容量をもつ繊維シートが好ましい。特に 1 meq/g 以上のものが好ましい。

【0012】以上述べた本発明の実施の形態から、本発

明及びその実施態様をまとめると次のとおりである。

(1) 少なくとも一層の金属イオン捕捉機能を有する繊維シートと少なくとも一層の微孔性ろ過膜を積層して組むことを特徴とする精密ろ過フィルター。

(2) 該微孔性ろ過膜の孔径が $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする前記(1)記載の精密ろ過フィルター。

(3) 該微孔性ろ過膜の空隙率が 57% 以上 85% 以下であることを特徴とする前記(1)又は(2)記載の精密ろ過フィルター。

(4) 該微孔性ろ過膜の膜厚が $60\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $160\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれか1項記載の精密ろ過フィルター。

(5) 該繊維シートの繊維径が $14\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $35\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、目付が 20 g/m^2 以上 80 g/m^2 以下であることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれか1項記載の精密ろ過フィルター。

【0013】(6) 該繊維シートの陽イオン交換容量が 0.2 meq/g 以上であることを特徴とする前記

(5)記載の精密ろ過フィルター。

(7) 繊維シートの基体及び微孔性ろ過膜が、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、あるいはポリフェニレンスルホンのいずれかよりなることを特徴とする前記

(1)～(6)のいずれか1項記載の精密ろ過フィルター。

(8) 繊維シートの基体及び微孔性ろ過膜がポリ弗化ビニリデンよりなることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1項記載の精密ろ過フィルター。

(9) 繊維シートの基体及び微孔性ろ過膜がポリオレフインよりなることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1項記載の精密ろ過フィルター。

(10) 繊維シートの基体が、ポリテトラフルオロエチレン、バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体あるいはテトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体のいずれかよりなり、微孔性ろ過膜がポリテトラフルオロエチレンよりなることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1項記載の精密ろ過フィルター。

【0014】(11) 繊維シートがイオン交換基を有することを特徴とする前記(1)～(10)のいずれか1項記載の精密ろ過フィルター。

(12) 繊維シートがイオン交換樹脂粒子を含有することを特徴とする前記(1)～(10)のいずれか1項記載の精密ろ過フィルター。

(13) 繊維シートがキレート基を有する繊維よりなることを特徴とする前記(1)～(10)のいずれか1項記載の精密ろ過フィルター。

(14) 繊維シートが不織布であることを特徴とする前記(1)～(13)のいずれか1項記載の精密ろ過フィルター。

(15) 該キレート基がイミノジ酢酸基であることを特徴とする前記(1)～(13)記載の精密ろ過フィルター。

【0015】(16) 該イオン交換基がスルホン酸基あるいはカルボキシル基であることを特徴とする前記(1)又は(12)記載の精密ろ過フィルター。

(17) 少なくとも 10% 以上、スルホン化ポリスルホン繊維を含有する繊維シートを用いることを特徴とする前記(11)記載の精密ろ過フィルター。

10 (18) ロ過フィルターがブリーツカートリッジに加工されたことを特徴とする前記(1)～(17)のいずれか1項記載の精密ろ過フィルター。

(19) ロ過フィルターが平膜積層型カートリッジに加工されたことを特徴とする前記(1)～(17)のいずれか1項記載の精密ろ過フィルター。

【0016】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明する。ただし本発明はこの実施例のみに限定されるものではない。

20 【0017】実施例1

ポリスルホンの繰り返し単位に対して約1個のスルホン酸基をもつスルホン化ポリスルホンをN-メチルビロリドンに溶解する。この液に目付 30 g/m^2 のポリプロピレン不織布(繊維径 $17\text{ }\mu\text{m}$)を浸漬したのち、引き上げて乾燥した。このようにしてできた不織布の目付は 50 g/m^2 になっていた。富士写真フィルム製ポリスルホンミクロフィルターSE-10(孔径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、膜厚さ $135\text{ }\mu\text{m}$ 、空隙率 78%)の両側に上記不織布を重ねてブリーツ加工し、 10 inch サイズのブリーツカートリッジに組み込んだ。このフィルターで塩化第一鉄 1000 ppb 濃度の水溶液 20 L を毎分 10 L の流量で 10 分間 循環ろ過すると、液中の塩化鉄濃度は 10 ppb 未満に低下していた。本フィルターを半導体製造装置の超純水ライン、弗酸系ライン及び塩酸過水系ラインに設置したところ、設置前に比べて製品歩留まりが 4% 向上して 6.5% に改善できた。

【0018】実施例2

東レ製陽イオン交換繊維TIN-100(繊維径 $40\text{ }\mu\text{m}$ 、イオン交換容量 3 meq/g)を 35 部、芯がポリプロピレンで鞘がポリエチレンの結着繊維(繊維径 $24\text{ }\mu\text{m}$) 65 部からなる不織布(目付 45 g/m^2)を一次側に、次にポリエチレン微孔性膜(アクゾノーベル製、孔径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、厚さ $75\text{ }\mu\text{m}$ 、空隙率 61%)、そして膜の二次側にポリプロピレン不織布(三井石油化学製シンテックスPK-110)を重ね、ブリーツ加工して 10 inch のブリーツカートリッジに組み込んだ。このフィルターで塩化第一鉄 1000 ppb 濃度の水溶液 20 L を毎分 10 L の流量で 10 分間 循環ろ過すると、液中の塩化鉄濃度は 1

0ppb未満に低下していた。

[0019]

【発明の効果】本発明の精密ろ過フィルターは、高い金属イオン捕捉能力と微粒子捕捉能力とを有するため、液体のろ過に用いた際に、超純水や薬液中の微粒子と金属イオンを同時に除去できる。このため、このフィルター*

*を用いると、電子工業用洗浄水、半導体製造薬液、医薬用水、医薬製造工程用水、食品用水のための純水や超純水を容易に得ることができる。特に半導体製造工程に本フィルターを使用すると、製品歩留まりを大幅に向上することができる。

フロントページの続き

(51)Int.C1.*	識別記号	F I	マーク(参考)
B 0 1 D 69/12 71/68		B 0 1 D 69/12 71/68	
B 3 2 B 5/24 7/02	1 0 1	B 3 2 B 5/24 7/02	1 0 1

(72)発明者 西村 正人
東京都港区西麻布2丁目26番30号 富士写
真フィルム株式会社内

F ターム(参考) 4D006 CA07 HA42 HA71 MA03 MA06
MA22 MA24 MA31 MB11 MB15
MC22 MC23 MC29 MC30 MC61
MC62X MC63 NA01 NA64
PA01 PB02 PB70 PC02 PC11
PC42
4D019 AA03 BA13 BB02 BB03 BB08
BB10 BC04 BD01 CA02 CB03
DA03
4F100 AH04 AK07 AK54B AK55
AK55B AK55K AL07 AR00A
AR00C BA02 BA03 BA06
BA10A BA10C DG01A DG01C
DG15 DJ10B EJ39 EJ82
GB56 JB01 JD01 JD14 JM02B
YY00A YY00C